

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP02/07/02
US6867266
PRO
JC868

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月 8日

#2

J.C.

8-8-02

出願番号
Application Number:

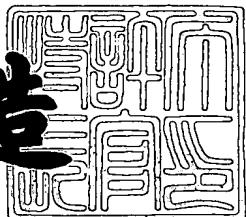
特願2001-032697

出願人
Applicant(s):

昭和電工株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



2001年12月14日

出証番号 出証特2001-3108884

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PSDK0232
 【提出日】 平成13年 2月 8日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01B 17/50
 H01C 1/08
 D01F 9/127

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5-1 昭和电工株式会社
 生産技術センター内

【氏名】 森田 利夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5-1 昭和电工株式会社
 生産技術センター内

【氏名】 井上 斎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5-1 昭和电工株式会社
 生産技術センター内

【氏名】 山本 竜之

【特許出願人】

【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和电工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気絶縁体被覆気相法炭素纖維及びその製造方法並びにその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維径 $0.01\sim0.5\mu m$ の気相法炭素纖維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素纖維。

【請求項2】 電気絶縁体が窒化ホウ素であることを特徴とする請求項1に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維。

【請求項3】 気相法炭素纖維全量に対して、窒化ホウ素含有量が2質量%以上、C0が $0.680nm$ 以下である請求項2に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維。

【請求項4】 気相法炭素纖維の表面から $1nm$ の深さにおけるホウ素含有量が10質量%以上であることを特徴とする請求項2または3に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維。

【請求項5】 嵩密度 $0.8g/cm^3$ に圧密した際の比抵抗が $10^3\Omega\cdot cm$ 以上、熱伝導率が $150Wm^{-1}K^{-1}$ 以上の請求項1～4のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維。

【請求項6】 繊維径 $0.01\sim0.5\mu m$ の気相法炭素纖維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、 $2000^\circ C$ 以上で熱処理を行うことを特徴とする電気絶縁体被覆気相法炭素纖維の製造方法。

【請求項7】 繊維径 $0.01\sim0.5\mu m$ の気相法炭素纖維とホウ素化合物を混合し、該混合物を圧縮し、窒素化合物存在下、 $2000^\circ C$ 以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素纖維の製造方法。

【請求項8】 窒素化合物が窒素であることを特徴とする請求項6または7に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維の製造方法。

【請求項9】 ホウ素化合物が元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、 B_4C および窒化ホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6～8のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維の製造方法。

【請求項10】 ホウ素化合物と気相法炭素纖維との混合物のホウ素濃度が

、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下であることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項11】 繊維径0.01～0.5μmの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材。

【請求項12】 電気絶縁体が窒化ホウ素である請求項11に記載の電気絶縁性複合材。

【請求項13】 請求項3～5のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材。

【請求項14】 請求項1～5のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む放熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い熱伝導性を有しあつ電気絶縁性を有する熱伝導材と合成樹脂、合成ゴム等の組成物からなる複合材に使用される、電気絶縁性がある熱伝導性フィラーとして適した窒化ホウ素で被覆された気相法炭素繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に炭素繊維（以下「CF」と略す。）は、その高強度、高弾性率、高導電性、高熱伝導性等の優れた性質を有するところからそれらの特性を利用した各種の複合材料に広く使用されている。またCFは高強度、高弾性率などの機械的特性を利用した分野の製品ばかりでなく、近年のエレクトロニクス技術の発展に伴うパソコン、携帯電話等の電子機器の小型化、高密度化、高性能化等による発熱のトラブルを、CFあるいは炭素材料に備わった高い熱伝導性を生かし、これら電子デバイスや部品等からの放熱用のフィラーへの応用、またその高導電性を利用して電磁波シールド材、静電防止材等のための導電性樹脂フィラーとして、あるいは自動車の軽量化に伴い樹脂への静電塗装のためのフィラーとしての用途が

期待されてきている。また、炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレー等の電界電子放出素材としての用途が期待されている。

【0003】

従来のCFは、PAN、ピッチ、セルロース等の纖維を熱処理し炭化することにより製造される、いわゆる有機系カーボンファイバーとして生産されている。これらを纖維強化複合材のフィラーとして用いる場合、補強効果を高めるために、纖維径を細くすること、纖維長を長くすること等により母材との接触面積を大きくすることが行われている。

【0004】

しかし、これらのCFの製造方法によっては、その原料となる有機纖維の糸径がせいぜい5～10μmが限度であるため、纖維径1μm以下、特に10～200nm程度の微細なCFの製造は不可能であった。また、このような微細なCFにおいては、仮に生産できたとしても纖維径に対する長さの比（アスペクト比）に限界があり経済的に製造することはできず、細くてアスペクト比の大きいCFが要望されているにもかかわらず工業的に生産されていなかった。

【0005】

一方、1980年代後半に、これら有機系纖維と製法を全く異なるものとして、気相法炭素纖維（Vapor Grown Carbon Fiber）が研究されるようになった。この気相法炭素纖維（以下「熱分解CF」と略す。）は、炭化水素等のガスを金属触媒の存在下で気相熱分解することによって直径1μm以下、数10nm程度の熱分解CFが得られることが知られている。

【0006】

たとえば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、これをフェロセン等の有機遷移金属化合物の触媒とともにをキャリアーガスを用いて高温の反応炉に導入し、基板上に熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-27700号公報）、浮遊状態で熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-54998号公報）、あるいは反応炉壁に熱分解CFを成長させる方法（特許2778434号公報）等が提案されている。これらのことにより生産された熱分解CFは付着熱分解物の除去

、結晶性の向上のために高温で熱処理を行い、最終の気相法炭素纖維（以下この炭素纖維を「V G C F」と略記する。なお熱分解C FおよびV G C Fなどを一括して「気相法炭素纖維」ということもある。）とし、各種の用途に供されていた。

【0007】

これら製法により、導電性や熱伝導性に優れ、微細な纖維径を有しアスペクト比の大きいフィラー材に適した気相法炭素纖維が得られるようになった。これらのV G C Fは10～200nm程度の直径で、アスペクト比10～500程度のものが容易に量産化され、導電性あるいは熱伝導性フィラー材として導電性樹脂用フィラーや鉛蓄電池の添加材等に使用されるようになった。

【0008】

これら気相法炭素纖維は、形状や結晶構造に特徴があり、炭素六角網面の結晶が年輪状に円筒形に巻かれ積層した構造を示し、その中心部には極めて細い中空部を有する纖維である。

これら気相法炭素纖維は、従来のP A N系C F、ピッチ系C Fに比べ黒鉛化により結晶性が向上し易いが、纖維径が10～200nm程度と小さくなつた分、黒鉛結晶の成長が困難となり、天然黒鉛に比べ結晶性は劣る。

そこで我々は先にこれらのV G C Fの結晶性を向上させるために、熱分解C Fを黒鉛化する際にホウ素化合物を添加し、ホウ素をV G C Fにドーピングすることにより黒鉛結晶の成長を促進し、結晶性の向上したV G C Fを得る方法を開発した。

【0009】

また、電子デバイスの放熱性の向上には、熱伝導性が高い電気絶縁物質が放熱性フィラーとして必要となるため、主にアルミナ等が用いられている。特に近年の電子デバイスの小型化、高密度化に伴い、これまで以上の熱伝導性の高い放熱性フィラーが求められており、アルミナを真球状にして、複合体中の充填密度を向上させ熱伝導性を向上させたり、アルミナより更に熱伝導性の良い窒化アルミ等も放熱フィラーとして用いられてきている。特に電子デバイスの放熱用部材としては電気絶縁性が必要であることが多く、放熱性フィラーとしても電気絶縁

性の高熱伝導性の放熱フィラーが望まれている。

【0010】

現状では、電気絶縁性を必要とする場合には熱伝導性に若干不満はあるとしてもアルミナや窒化アルミ等の無機系の微粒子が放熱性フィラーとして用いられている。放熱はこれらフィラーの微粒子間の接触点を経由する伝熱により行われるが、これが放熱量を律速しているものであり、これが伝熱のネックとなっている。一方フィラーは微粒子であるため、伝熱のための接触面積は小さく、かつ経由すべき接触点が多くなり、放熱性を大きく減殺している。従って放熱性の改良には、その接触点数を減らす、例えば細い纖維状の放熱フィラーを用いることが望ましいことになる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電子デバイス、電子部品などに使用される、高い熱伝導性を有しあつ電気絶縁性である複合材のための放熱性フィラーとして、微細纖維状の電気絶縁体で被覆された気相法炭素纖維（以下「被覆VGCF」という。）及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、熱分解CFの熱処理により結晶性を向上させ、熱伝導性や導電性を向上させるとともに、表面を電気絶縁体で被覆することにより、電気絶縁性を有しながら全体としては熱伝導性に優れた纖維径が極度に小さい被覆VGCFの開発に成功した。

【0013】

すなわち本発明は、

- [1] 繊維径 $0.01\sim0.5\mu m$ の気相法炭素纖維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素纖維、
- [2] 電気絶縁体が窒化ホウ素であることを特徴とする上記[1]に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維、
- [3] 気相法炭素纖維全量に対して、窒化ホウ素含有量が2質量%以上、C

0が0.680nm以下である上記〔2〕に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、

〔4〕 気相法炭素繊維の表面から1nmの深さにおけるホウ素含有量が10質量%以上であることを特徴とする上記〔2〕または〔3〕に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、

〔5〕 嵩密度0.8g/cm³に圧密した際の比抵抗が10³Ω·cm以上、熱伝導率が150Wm⁻¹K⁻¹以上の上記〔1〕～〔4〕のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、

【0014】

〔6〕 繊維径0.01～0.5μmの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行うことを特徴とする電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

〔7〕 繊維径0.01～0.5μmの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、該混合物を圧縮し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

〔8〕 窒素化合物が窒素であることを特徴とする上記〔6〕または〔7〕に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

〔9〕 ホウ素化合物が元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、B₄Cおよび窒化ホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種である上記〔6〕～〔8〕のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

〔10〕 ホウ素化合物と気相法炭素繊維との混合物のホウ素濃度が、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下であることを特徴とする上記〔6〕～〔9〕のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

【0015】

〔11〕 繊維径0.01～0.5μmの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材、

〔12〕 電気絶縁体が窒化ホウ素である上記〔11〕に記載の電気絶縁性複合材、

[13] 上記[3]～[5]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材、および

[14] 上記[1]～[5]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む放熱材料、を開発することにより上記の目的を達成した。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(気相法炭素繊維)

本発明で用いるCFは、原料としてベンゼン等の有機化合物を、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物とともに、キャリアーガスを用いて高温の反応炉に導入し、気相熱分解することにより熱分解CFを製造する。その繊維径は、0.01～0.5μmで、アスペクト比10～500程度のものである。

例えば、この製造方法としては、基板上に熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-27700号公報）、浮遊状態で熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-54998号公報）、あるいは反応炉壁に熱分解CFを成長させる方法（特許2778434号公報）等があり、本発明で使用するCFはこれらの方法により製造したものであってよい。

【0017】

このようにして製造された熱分解CFは、このまま電気絶縁体被覆用原料としてもかまわないが、この段階では、その表面に原料の有機化合物等に由来する熱分解物が付着していることやあるいはCFを形成する繊維構造の結晶性が不十分である。従ってそれら熱分解物などの不純物を除いたり、CFとしての結晶構造を向上させるために、通常は不活性ガス雰囲気下で熱処理が行われたものを原料としてもよい。

原料に由来する熱分解物等の不純物を処理するためには、約800～1500℃、アルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行う。また、炭素構造の結晶性を向上させるためには、約2000～3000℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行われVGC-Fとして市販品されている。

【0018】

電気絶縁体としては、ゴム、プラスチック、ガラスなどの有機または無機の化合物または組成物が知られているが、耐熱性、耐薬品性の点で無機化合物または組成物が好ましく、溶融体、焼結体あるいは膜などの形で使用できる。

電気絶縁体の体積固有抵抗 ($\Omega \text{ cm}$) としては、 10^{12} 以上、好ましくは 10^{15} 以上あれば良く、例えばアルミナ、サファイヤ、マイカ、シリカ、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、サイアロン、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化ジルコニウムなどが使用できるが、好ましくは窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、より好ましくは窒化ホウ素である。

【0019】

V G C F の表面の少なくとも一部を電気絶縁体で被覆する方法としては、V G C F に電気絶縁物を塗布、蒸着あるいは浸漬することで可能である。特に、本発明の窒化ホウ素でV G C F 表面を被覆するためには、好ましくはホウ素源となるホウ素化合物と気相法炭素繊維を混合し、これを窒素源となる窒素化合物、例えば N_2 、 NH_3 、尿素、 N_2H_4 、または NH_3/NO 、 NH_3/NO_2 のような反応して N_2 を発生するものと、特に窒素ガス (N_2) を含む雰囲気下、好ましくは窒素ガス単独の雰囲気下で、約 $2000\sim3000^\circ\text{C}$ で熱処理を行う。 N_2 の純度としては、98%程度以上あれば使用できるが 99.8% 以上、好ましくは 99.9% 以上がよい。また、被覆条件としては閉鎖系でもあるいは N_2 気流下の開放系でも必要な N_2 濃度が保持できればよい。ここで用いるホウ素化合物は、V G C F 表面を被覆する窒化ホウ素源となるばかりでなく、V G C F の炭素の結晶性を向上させる働きをする。

【0020】

ホウ素源となるホウ素化合物は、ホウ素を含有する化合物なら殆どの化合物が適用できる。これらの化合物は 2000°C 以上の条件において、雰囲気の窒素ガスと反応し、C F 表面に窒化ホウ素を生成する化合物が好ましく、この様な化合物としては例えば、元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、 B_4C 、BN 等を挙げることができ、中でも B_4C 、酸化ホウ素が望ましい。

【0021】

使用するホウ素化合物量は、ホウ素化合物と気相法炭素繊維との混合物中のホウ素濃度が、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下好ましくは、2質量%以上25質量%以下さらに好ましくは、5質量%以上20質量%以下の範囲が望ましい。ホウ素濃度が1質量%未満であると、VGFの結晶性は向上するが、生成する窒化ホウ素量が少なくVGF表面の被覆量が不足し、電気絶縁性が不足する。一方ホウ素濃度が30質量%以上の場合は、窒化ホウ素がVGF表面を被覆するばかりでなく、繊維表面に窒化ホウ素の粒子が生成してしまい、繊維としての機能性を低下させてしまう。

【0022】

原料の微細な繊維としては、原料気相法炭素繊維をあらかじめ解碎または粉碎したものを用いることはできる。解碎または粉碎の程度はホウ素またはホウ素化合物と混合ができる程度で十分である。すなわち、絶縁体被覆処理（「BN被覆処理」ともいう。）した後にも解碎または粉碎あるいは分級等のフィラー化処理をするので、BN被覆処理の前に用途に適した適正な長さにしなくとも該炭素繊維とホウ素またはホウ素化合物と混合ができれば良い。気相成長法で一般的に得られるCFは、太さ（直径） $0.01\sim1\mu\text{m}$ 程度、長さ $0.5\sim400\mu\text{m}$ 程度であり、そのまま用いることができる。またこれらはフロック状の凝集によつて生ずる（独立した粒子とみなしえるような）粒子集合体になっていてもよい。

【0023】

原料の微細な気相法炭素繊維は3次元の立体構造を持ち、フロック状を形成し易いだけでなく、嵩密度が極めて小さく空隙率が非常に大きい。しかも添加するホウ素化合物との比重差が大きいので、単に両者を混合しただけでは両者を均一に接觸させることは難しい。

ホウ素の導入反応を効率よく行うには繊維とホウ素またはホウ素化合物をよく混合し、できるだけ均一に接觸させる。そのためには、ホウ素化合物の粒子はできるだけ粒径の小さいものを使用する必要がある。また、粒子が大きいと部分的に高濃度領域が発生することになり、固結化の原因になりかねない。具体的には粒度は平均粒径で $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0024】

また、ホウ素化合物がホウ酸などのように水溶性であるときはこれを水溶液としてCFに添加し、水分を蒸発させる方法や加熱過程で水分を蒸発する方法も用いることができる。水溶液を均一に混合すれば水分蒸発後はホウ素化合物を纖維表面に均一に付着させることができる。

【0025】

気相法炭素纖維は先に述べたように、嵩密度が小さく、製造されたままの集合体では約 0.01 g/cm^3 以下、またこれを熱処理し、解碎、粉碎、分級した通常品でも $0.01\sim 0.08\text{ g/cm}^3$ 程度である。従ってこの微細な炭素纖維は多くの空隙率を持つので、これをそのままの状態で窒化ホウ素被覆処理するには非常に容量の大きな熱処理炉が必要となり、設備コストが高くなるだけでなく、生産性も悪い。

従って、通常の炭素材料の場合と異なり、より効率的な方法で窒化ホウ素被覆処理をする必要がある。

【0026】

例えば、纖維とホウ素またはホウ素化合物を均一に混合し、そのまま熱処理することもできるが、好ましくは高密度化し、且つその状態をできるだけ維持（固定化）して熱処理する。その好ましい方法として、本発明では熱処理前に、纖維とホウ素またはホウ素化合物を混合した後、混合物を加圧、圧縮し、高密度化して固定化する。

この場合、纖維とホウ素またはホウ素化合物の混合は、均一性が保持できればいずれの方法でも良い。混合装置としては、均一に混合できれば市販の混合装置の何れでもよいが、微細な炭素纖維はフロック状になり易いので、これを解碎するためにチョッパー付きのヘンシェルミキサーティプのものであればより好ましい。使用する原料纖維は先に述べたように製造されたままのものでも、その纖維の 1500°C 以下の温度での熱処理品でもよい。ただ、経済的にも、性能的にも製造されたままのものを混合する方法が好ましい。

【0027】

纖維とホウ素またはホウ素化合物の混合物を高密度化し、両者が分離しないよ

うに固定化する方法としては、成形法、造粒法、あるいは、混合物をルツボ等にいれて一定の形状に圧縮して、詰め込む方法等何れの方法でも良い。また成形法の場合、成形体の形状は円柱状、板状や直方体等何れの形状でもよい。

【0028】

高密度化し、固定された混合物の嵩密度は 0.02 g/cm^3 以上、好ましくは 0.03 g/cm^3 以上とする。

混合物を圧縮して成形体とした後、圧力を開放すると多少容積が膨らみ、嵩密度が下がることもあるが、その場合は圧縮時の嵩密度を圧力開放後の固定化の嵩密度が 0.02 g/cm^3 以上になるようにする。また纖維を容器に入れる場合も、処理効率を上げるために、加圧板等を用いて嵩密度が 0.02 g/cm^3 以上になるように圧縮したり、また圧縮したまま熱処理することもできる。

【0029】

このようにしてホウ素化合物を添加し、かつ嵩密度を高めた纖維は次に熱処理する。

窒化ホウ素でVGF表面を被覆するための熱処理温度は、 $2000\sim3000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $2000\sim2500^\circ\text{C}$ が必要である。処理温度が低いと窒化ホウ素が生成せず、また、VGFの黒鉛結晶の発達が不十分となる。

【0030】

熱処理方法は、通常の抵抗加熱炉、高周波炉やアチソン炉等の黒鉛化炉を用いることができる。熱処理温度までの昇温時間は、ホウ素化合物の分解によるホウ素生成、ホウ素の拡散が起こるため、短い方が好ましい。また、ホウ素の拡散をしやすくするために、ホウ素化合物とVGFとの混合物を黒鉛ルツボ等の容器に入れて熱処理することもできる。

ホウ素化合物との熱処理をする前の気相法炭素纖維としては、製造後纖維表面に付着するタール等熱分解物の除去のための熱処理を行う前の熱分解CFそのもの、これを約 $800\sim1500^\circ\text{C}$ でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行ったもの、また炭素構造の結晶性を向上させるために約 $2000\sim3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化を行った後のVGFのいずれでも用いることができる。

【0031】

熱処理時の窒素雰囲気は、例えば、黒鉛円筒を発熱体とする高周波加熱炉では、窒素雰囲気が保持できれば良い。

本発明で「被覆」とは、V G C F表面において少なくとも一部に窒化ホウ素が存在していれば良く、好ましくは、全表面の70%以上、より好ましくは80%以上存在しており、均一でも不均一でも良く、密度としては密でも粗でもよいが部分的よりは全体的に窒化ホウ素が存在するのがよい。表面から1nm程度の深さにおいてX-線光電子分析法により表面のホウ素含有量が10質量%以上、好ましくは20質量%、より好ましくは30質量%以上、これをV G C F全体での含有量とすると窒化ホウ素で2質量%以上あればよい。また、BあるいはNはV G C F表面ばかりでなく、V G C F内部に存在してもよい。

【0032】

本発明の窒化ホウ素で被覆されたV G C Fの電気絶縁性は、その比抵抗で評価できる。比抵抗の測定方法は、被覆V G C Fは粉体状であるため、それを高密度 0.8 g/cm^3 に圧密したときの粉体の比抵抗を測定している。本発明の被覆V G C Fの比抵抗は $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。また、本発明の窒化ホウ素で被覆されたV G C Fの熱伝導率は、不純物や空孔率などに大きく影響されるが、室温で $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($150 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 以上が好ましい。

【0033】

本発明のV G C Fは炭素纖維の結晶性を向上させたものであり、さらに被覆されている窒化ホウ素も熱伝導性が良いが、熱伝導性はV G C Fの結晶性が支配的であるので、その熱導電性は炭素の黒鉛構造の指標であるC○で評価することができ、そのC○値は 0.680 nm 以下が好ましい。C○がこれより大きいと良好な熱伝導性が得られない。合成樹脂に本発明の炭素纖維を含めて、電気絶縁性複合材とする場合は合成樹脂として、プラスチック、合成ゴムなどを用いることができる。また、プラスチックなどに本発明の窒化ホウ素被覆V G C Fを放熱フィラーとして用いた場合は該V G C Fの含有量により材料の熱伝導率は変化するが、材料の熱伝導率はJ I S A-1412の平板比較法、円筒法、平板直接法やレーザーフラッシュ法などの非定常法で測定できる。

本発明により、熱伝導性が良く、電気絶縁性の高い被覆VGC Fを提供することができ、特に電子デバイス等の放熱板等の複合材料の放熱フィラーとして極めて有利に用いることができる。

【0034】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

特許2778434号に開示された方法で纖維径0.1~0.2μm、アスペクト比20~500程度の熱分解CFを製造した。この熱分解CFを黒鉛ルツボに詰めてアルゴン雰囲気下1200°C×20分の熱処理を行った。

この熱処理CFを取り出し、B₄C（和光純薬製）を10質量%添加し混合して、再度黒鉛ルツボに詰め、窒素雰囲気下、約2時間で2400°Cに昇温し、黒鉛ルツボの中心まで温度が均一になるのに必要な保持時間として、本実施例の場合60分保持し、熱処理を行った。

【0035】

熱処理後、後処理として被覆VGC F製造の際に副生した炭素粒子等を分級操作で除き、これを窒化ホウ素被覆VGC F試料とした。

本試料の評価として、VGC F全量に対するホウ素含有量、比抵抗およびC○を測定し、その結果を表1に示す。また、本発明の窒化ホウ素で被覆された気相法炭素纖維の表面のホウ素と窒素の含有量は、X線光電子分析法で求め表面から1nm程度の深さまでのホウ素含有量及び窒素含有量は、ホウ素が3.9質量%、また窒素が5.0質量%であった。

【0036】

(実施例2)

B₄Cの添加量を20質量%として、実施例1同様の処理を行い、その評価結果を表1に示した。

【0037】

(比較例1)

B₄Cを添加しないで、実施例1同様の処理を行い、その評価結果を表1に示

した。

(比較例2)

実施例1において、窒素雰囲気の代わりにアルゴン雰囲気下で同様に処理を行い、その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

評価項目	ホウ素含有量 (質量%)	C O (nm)	比抵抗 (Ω・cm)
実施例1	4	0.677	1×10^4
実施例2	8	0.675	1×10^5
比較例1	<0.05	0.683	0.01
比較例2	4	0.677	0.005

【0039】

(実施例3)

実施例1で得られた窒化ホウ素被覆VGFを用いて、それを30質量%含むPETとの複合体を調整し、レーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定した。

窒化ホウ素被覆VGF配向方向の室温での熱伝導率は $4.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。

【0040】

【発明の効果】

本発明により、熱伝導性が良い、電気絶縁性のVGFを提供することができ

、特に電子デバイス等の放熱板等の複合材料の放熱フィラーとして用いることができる。

纖維径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のVGCFの表面が電気絶縁体、特に、窒化ホウ素で被覆されることで、該纖維の嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧密したときの非抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になる。

また、該纖維の室温での熱伝導率が $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上を示し、高い熱伝導性を有することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子デバイス、電子部品などに使用される、高い熱伝導性を有しあつ電気絶縁性である複合材のための、放熱性フィラーとして微細纖維状の電気絶縁体で被覆された気相法炭素纖維及びその製造方法の提供。

【解決手段】 繊維径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の気相法炭素纖維の表面が窒化ホウ素である電気絶縁体で被覆された、嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧密した際の比抵抗が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、熱伝導率が $150 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上の電気絶縁体被覆気相法炭素纖維並びに繊維径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の気相法炭素纖維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、 2000°C 以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素纖維の製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名 昭和電工株式会社